

## TRANSFERENCIA DE MASA Y CRITERIOS DE CRISTALIZACIÓN EN EL CRECIMIENTO EN GELES DE CRISTALES DE ESTRONCIANITA.

Manuel PRIETO, Lourdes FERNANDEZ-DIAZ y Sol LOPEZ-ANDRES.

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040-Madrid.

**Abstract.** - Supersaturation is not enough to interpret nucleation phenomena in crystal growth in gels. The explanation of the first precipitate location needs complementary crystallization criteria. The experimental testing of both, mass-transfer and pH evolution, is the background to establish rigorous hypothesis. From these data, the actual distribution of free ions, ionic associations and supersaturation throughout the gel column may be known.

In the case of nucleation and growth of strontianite crystals, the experimental results show that a complementary hypothesis is necessary: the "equality range" of the reagent's concentration. The significance of both, the concentration influence in the reagent's diffusivity and the pH evolution, is also experimentally shown. Nucleation density and growth mechanisms are finally explained in base to supersaturation velocity and kinetics roughness.

**Key Words:** Crystal Growth in Gels, Growth Mechanisms, Diffusion, Supersaturation, Strontianite.

**Resumen.** - El problema de la nucleación en el crecimiento de cristales en geles no puede ser examinado bajo la óptica exclusiva de la sobresaturación. La justificación de la posición espacial del primer precipitado en la columna de difusión requiere recurrir a criterios de cristalización complementarios. La

testificación experimental de la transferencia de masa y de la evolución del pH constituyen los datos de partida necesarios para establecer hipótesis rigurosas. A partir de ellos se puede determinar la distribución de iones libres, asociaciones iónicas y sobresaturación en la columna de difusión.

En el caso de la nucleación y crecimiento de cristales de estroncianita, los resultados experimentales demuestran que es necesaria una hipótesis complementaria: el "rango de igualdad" de las concentraciones de los reactivos. Se demuestra asimismo que no puede obviarse el carácter concentración dependiente de la difusividad ni la evolución del pH. Finalmente la densidad de nucleación y los mecanismos de crecimiento observados se justifican respectivamente en términos de velocidad de sobresaturación y rugosidad cinética.

**Palabras Clave:** Crecimiento de Cristales en Geles, Mecanismos de Crecimiento, Difusión, Sobresaturación, Estroncianita.

### 1. Introducción.

La predicción de la posición espacial del primer precipitado es uno de los problemas teóricos que presenta la técnica de crecimiento de cristales en geles. Usualmente se ha considerado que el primer precipitado debería formarse allí donde el producto de las concentraciones de los reactivos, y en consecuencia la sobresaturación, son máximos.

Esta aseveración ha llevado a la conclusión de que, siendo iguales e independientes de la concentración los coeficientes de difusión de ambos reactivos, el primer precipitado debería formarse siempre en el centro de la columna de difusión, aunque las concentraciones de las soluciones madre sean diferentes. Sin embargo esta predicción está en contradicción con los hechos experimentales (Srzic et al, 1976), lo que hace suponer que o bien las simplificaciones en las que se basa no son reflejo de la realidad, o bien es necesaria alguna hipótesis complementaria.

Henisch y García-Ruiz (1986a) consideran el caso de una configuración en U, en la que los dos reactivos contradifunden hasta encontrarse y generar un producto de reacción débilmente soluble. De acuerdo con estos autores, para que se forme un precipitado no es suficiente que el producto local de las concentraciones exceda un cierto valor  $K^* > K_s$  (producto de solubilidad); debe introducirse una segunda condición, la "igualdad de rango" de las concentraciones de los reactivos, expresadas en equivalentes, para explicar los resultados experimentales.

La necesidad del concepto de "igualdad de rango" como hipótesis complementaria para predecir la posición del primer precipitado, lejos de implicar una transgresión de las esperanzas termodinámicas, supone considerar el problema de la nucleación cristalina teniendo en cuenta la complejidad que como proceso cinético conlleva.

Cuando la nucleación cristalina se produce en sistemas difusivos, el control cinético del proceso de nucleación puede residir en la frecuencia de llegada de unidades de crecimiento a los aglomerados cristalinos para que puedan evenir en supercríticos. La expresión completa de la velocidad de nucleación en solución viene dada por (Walton, 1969):

$$VN = \tau_a \cdot N_o/n^* \cdot \exp[-M/B^2] \quad (1)$$

donde la exponencial refleja la probabilidad de que se forme un núcleo crítico por fluctuaciones, siendo  $M$  una constante que depende de la forma y energía de superficie del núcleo y  $\beta$  la sobresaturación. En cuanto al factor preexponencial,  $N_o$  representa el número de unidades de crecimiento por unidad de volumen de solución,  $n^*$  el número de unidades de crecimiento que constituyen el núcleo crítico y  $\tau_a$  la frecuencia de llegada de partículas al núcleo por unidad de superficie.

En el caso de la nucleación de cristales de sustancias poco solubles en sistemas difusivos, el factor preexponencial no puede obviarse puesto que refleja la probabilidad de que un núcleo crítico devenga en supercrítico y puede ser determinante en la expresión de la velocidad de nucleación.

Así, mientras que  $N_o$  representa la concentración de unidades de crecimiento en la solución, reducida en sustancias poco solubles,  $\tau_a$  está ligada directamente al transporte en el volumen de la solución de las partículas formadoras del cristal, y es a su vez una función exponencial:

$$\tau_a = \frac{KT}{h} \cdot \exp[-G_{vdf}/KT] \quad (2)$$

donde  $G_{vdf}$  es la barrera energética implicada en la difusión en volumen y  $h$  es la constante de Plank, de manera que  $KT/h$  es un factor de frecuencia.

La condición de "igualdad de rango" debe examinarse por tanto en relación con la probabilidad de llegada de las partículas formadoras del cristal al núcleo, que se recoge en el factor preexponencial de la expresión de la velocidad de nucleación. Sin reclamar para dicha condición un carácter universal, lo cierto es que el problema de la nucleación en el crecimiento de cristales en geles no puede ser examinada bajo la óptica exclusiva de la

sobresaturación. La necesidad de hipótesis complementarias para dar cuenta de la posición del primer precipitado parece incontestable a la vista de los hechos experimentales.

Independientemente de la necesidad o no de una hipótesis complementaria como criterio de cristalización, es necesario además considerar la "licitud" de las simplificaciones que se hacen usualmente a la hora de considerar la transferencia de masa en el sistema y su reflejo en la evolución espacio-temporal de la sobresaturación. Prieto et al (1988) testifican experimentalmente la transferencia de masa en un sistema doble difusión-reacción (en concreto en el caso del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para a partir de estos datos evaluar la evolución de la sobresaturación. Estos autores llegan a la conclusión de que, cuando el problema se aborda en toda su complejidad, el máximo de la sobresaturación no se localiza necesariamente en el centro de la columna de difusión, sino que su posición evoluciona en el tiempo, del mismo modo que evoluciona la distribución de iones libres y complejos y el pH a lo largo de la columna de gel. Postulan asimismo estos autores el carácter concentración-dependiente del coeficiente de difusión y su importancia efectiva en la determinación de la localización del máximo de sobresaturación.

No se ha hecho sin embargo una verificación experimental que permita conocer la relación existente entre la posición del primer precipitado, la distribución espacial de la sobresaturación y la razón entre las concentraciones de los reactivos en el momento de la nucleación. Tales son los objetivos del presente trabajo, en el que la verificación experimental de la transferencia de masa sirve de vehículo para establecer unos "criterios de cristalización" que permitan interpretar la posición del primer precipitado. El estudio se aplica al crecimiento de cristales de estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ) en gel de sílice por contradifusión de  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## 2. Experimental

La testificación de la transferencia de masa se ha realizado siguiendo un protocolo similar al descrito por Prieto et al (1987). El sistema experimental empleado fué un dispositivo en U (Henisch, 1970). En dicho sistema los dos reactivos,  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , contradifunden a través de una columna de gel de sílice (9 mm. de diámetro y 280, 120 y 90 mm. de longitud) para encontrarse y generar  $\text{SrCO}_3$  como producto de reacción. El gel de sílice se preparó por acidificación de una solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Merck: 1.059 g/cm<sup>3</sup>; pH=11.2) con una solución 1N de HCl hasta alcanzar un pH inicial previamente establecido (5.5 en todas las experiencias). En los depósitos fuente se introdujeron respectivamente 8 c.c. de soluciones madre de  $\text{SrCl}_2$  (0.5, 0.3 y 0.1M) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5, 0.3 y 0.1N). Las experiencias transcurrieron a 25°C de temperatura. La testificación de la transferencia de masa se realizó mediante la difusión de los reactivos durante periodos de tiempo previamente establecidos (200, 300, 400, 500, 850, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 y 4000 horas). Después del periodo de difusión las columnas de gel se cortaron en rodajas de 10 mm. de longitud que fueron analizadas químicamente.

El análisis químico del estroncio y del sodio se realizó por espectrometría de absorción atómica (Pye-Unicam SP 90). El límite de detección para el estroncio y el sodio fué de 0.006 µg/ml y 0.001 µg/ml respectivamente. Se determinó asimismo la cantidad total de carbono presente en las rodajas de gel mediante un analizador elemental C N S (Carlo Erba NA-1.500), con un límite de detección de 0.001 % en peso. No obstante, el error de las determinaciones viene dado por la precisión del proceso de partición en rodajas: la columna de gel es fácilmente deformable y puede esperarse un error de hasta el 1 % en el peso de las rodajas. Así, el margen de error para los valores de la concentración es 1% concentración-dependiente. Las con-

centraciones así determinadas se corrigieron con el objeto de referirlas al "agua efectiva" presente por unidad de volumen de gel (Prieto et al, 1987). Con los datos obtenidos siguiendo este protocolo experimental se consigue una representación discreta de la evolución espacio-temporal de las concentraciones de los reactivos a lo largo de la columna de gel.

Se ha estudiado asimismo la evolución espacio-temporal del pH del gel, partiendo de soluciones madre de las concentraciones descritas. Con este fin se preparó el gel de sílice añadiéndole líquido indicador universal de pH (Merck). El pH del gel se ajustó como en los restantes casos a 5.5, obteniéndose una coloración inicialmente homogénea para toda la columna de difusión. La evolución posterior del pH, consecuencia de la difusión de los reactivos, se traduce de este modo en una zonación de colores a partir de la cual pueden establecerse perfiles de pH para tiempos de difusión determinados.

Junto a la testificación de la transferencia de masa se han realizado experiencias de nucleación y crecimiento, estudiándose la densidad de nucleación, momento y posición del primer precipitado para soluciones madre de las concentraciones descritas. Los cristales obtenidos se identificaron por Difracción de Rayos-X y se caracterizaron mediante Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido.

### 3. Transferencia de masa, difusividad y evolución del pH.

El carácter finito del sistema hace que la transferencia de masa siga unas pautas completamente diferentes a las previstas, a partir de la resolución analítica de las leyes de Fick (Henisch y García-Ruiz, 1986b), para sistemas semiinfinitos. En la figura 1 se han representado valores de la concentración total de estroncio (milimoles/litro) para las diferentes rodajas de gel. Las rodajas se han numerado de la 1 a la 28, siendo la primera

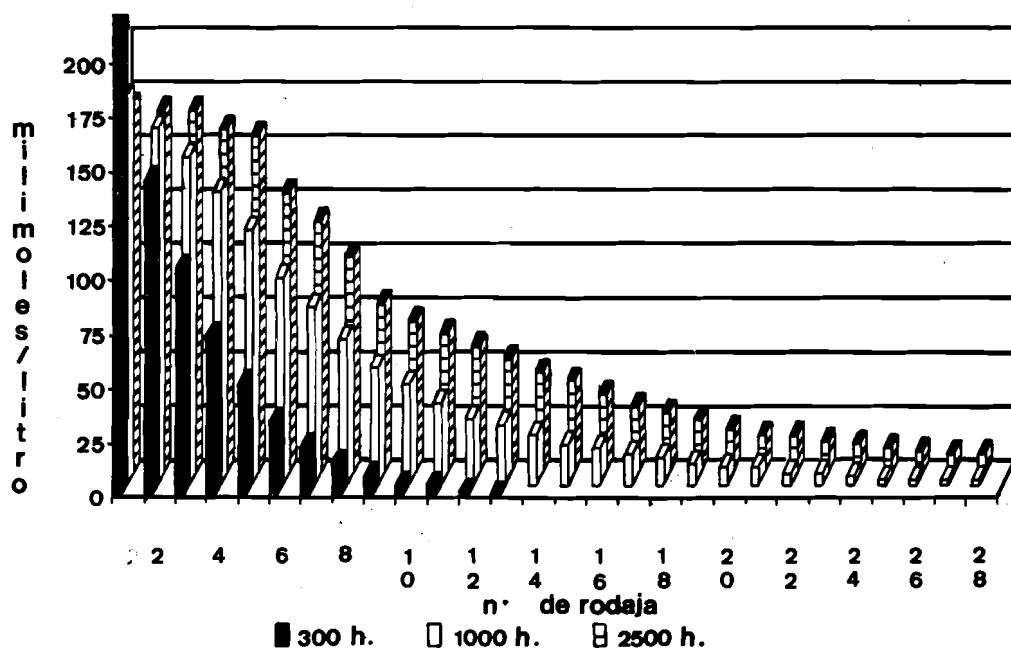


FIG. 1. Concentración de estroncio a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. Solución madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M.

la que se encuentra en contacto con la solución madre de  $\text{SrCl}_2$ . Las diferentes curvas corresponden a diferentes tiempos de difusión.

Los resultados son similares a los obtenidos por Prieto et al (1987) para el calcio. Sólomente la curva correspondiente a un breve periodo de difusión (300 h.) tiene un aspecto asimilable al previsto teóricamente para sistemas semiinfinitos con depósitos fuente inagotables. Para mayores tiempos de difusión las curvas son sigmoideas, de manera que su sucesión refleja una progresiva disminución de la concentración en las rodajas del extremo inicial, al tiempo que se produce un aumento de la concentración de las rodajas del extremo final, con la consiguiente modificación de las condiciones de borde que hace imposible el tratamiento analítico del problema.

El conocimiento de la evolución espacio-temporal de la concentración en el sistema experimental permite calcular el coeficiente de difusión (en adelante  $D$ ) de los reactivos para diferentes lugares de la columna de gel y diferentes tiempos de difusión.

En efecto, los datos obtenidos mediante la testificación de la transferencia de masa pueden aproximarse a funciones de escritura conocida, obteniéndose de esta manera funciones de variación de la concentración con el tiempo y el espacio ( $C(x,t)$ ). Conocidas estas funciones,  $D$  puede calcularse a partir de la 2ª ley de Fick, ya que la primera no puede aplicarse por no alcanzar el sistema en ningún momento un estado estacionario.

Según esta ley,  $D$  vendría dado por:

$$D = \frac{\delta C}{\delta t} \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (3)$$

Basta pues hallar las derivadas 1ª y 2ª de las funciones  $C(x,t)$ , con respecto al tiempo y al

espacio, respectivamente, y dividir los valores que toman para el momento y posición considerados.

Esta aproximación conlleva en si misma la contradicción de considerar a  $D$  como una constante, cuando partimos por el contrario de la presunción de que el coeficiente de difusión es a su vez una función de la concentración. El problema puede no obstante obviarse si los ajustes de los valores concentración-tiempo ( $C(t)$ ) y concentración-espacio ( $C(x)$ ) a funciones de escritura conocida se realizan por intervalos suficientemente estrechos. En el presente caso los datos  $C(x)$  y  $C(t)$  se han ajustado a funciones polinómicas de orden 3, por tramos de 4 cm. y 500 horas, respectivamente. La difusión se ha considerado lineal, a lo largo de la columna de gel, despreciándose el efecto radial.

En la figura 2 se ha representado la variación de la difusividad del  $\text{Sr}^{++}$  a lo largo de la columna de gel tras un tiempo de difusión de 1000 horas. De la observación de dicha figura se desprende que los valores de la difusividad oscilan entre  $0.3 \times 10^{-5}$  y  $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ , es decir, son del mismo orden de magnitud que las difusividades en el agua.

Puede observarse asimismo que las difusividades están enormemente influenciadas por la concentración: los valores menores

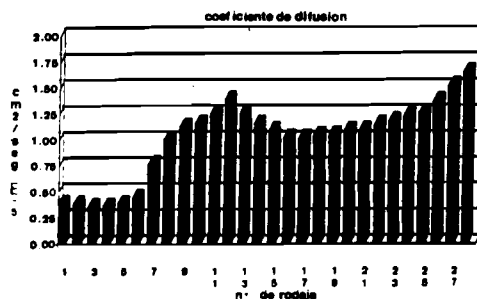


FIG. 2. Variación del Coeficiente de Difusión del estroncio a lo largo de la columna de gel. Solución madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M. Tiempo de difusión 1000 horas.

de D corresponden a las rodajas próximas al recipiente fuente del reactivo, en las que la concentración de  $\text{Sr}^{++}$  es mayor. La influencia es tan acusada que los valores de D en el extremo más alejado del recipiente fuente llegan a ser 4 veces mayores que los del extremo opuesto. Ello no significa que de la consideración de la figura pueden extraerse conclusiones acerca de la variación de la difusividad del  $\text{Sr}^{++}$  con la concentración. La difusión del reactivo a través del gel está sometida a interacciones más complejas que condicionan que la figura 2 represente sólo eso: los valores del coeficiente de difusión del  $\text{Sr}^{++}$ , a lo largo de la columna de gel, tras un periodo de difusión determinado.

El gel de sílice descrito tiene la peculiaridad de que en su formación se produce  $\text{NaCl}$ , subproducto soluble que ionizado pasa a formar parte de la solución intersticial. La presencia de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  intersticiales va a suponer por tanto una interferencia en el transporte del reactivo, que se va a traducir en una alteración de su difusividad. Por otra parte tampoco es suficiente tratar esta interferencia en base a la concentración inicial de ambos elementos, homogénea a lo largo de toda la columna de difusión. Los dos recipientes fuente son a la vez cámaras de recepción para el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  existentes en el gel, que de este modo "descarga" hacia los lados. Prieto et al (1987) testifican la descarga del gel en  $\text{Na}^+$  para diferentes tiempos de difusión. Las curvas de variación de la concentración de  $\text{Na}^+$  a lo largo de la columna de gel son sigmoideas, descendiendo desde el centro hacia ambos lados.

La menor presencia de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en los extremos de la columna de difusión podría explicar el aumento de la difusividad del  $\text{Sr}^{++}$  en dichas regiones, si bien en las proximidades del recipiente fuente del reactivo dicho aumento resulta compensado por la elevada concentración del  $\text{Sr}^{++}$  presente.

En cualquier caso, de lo expuesto hasta aquí

se deduce que cualquier aproximación a la transferencia de masa en geles no puede realizarse en la presunción de que el Coeficiente de Difusión es independiente de la concentración.

Un segundo aspecto, paralelo a los fenómenos de transporte, lo constituye la evolución espacio-temporal del pH del gel. En la figura 3 se ha representado el perfil de pH tras 912 horas de difusión a partir de soluciones madre 0.5 M y 0.5 N de  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente. Como puede apreciarse el pH experimenta un fuerte ascenso, pasando de un valor de 5.5 en la rodaja 5 a un valor de 10 en la rodaja 19, para permanecer más allá de esta rodaja prácticamente constante. La forma de los perfiles de pH es idéntica en todos los casos, desplazándose el escalón ascendente desde el extremo fuente de  $\text{CO}_3^{2-}$  (rodaja 28) hacia el extremo opuesto a medida que avanza el tiempo de difusión.

De la observación de los perfiles de pH se deduce que a medida que aumenta la concentración global de carbono en la solución intersticial aumenta el pH (más adelante consideraremos las especies presentes en solución entre las que se distribuye ese carbono). Tal aumento continua hasta que se alcanza un límite de 10 para un valor de la concentración global de carbono en el

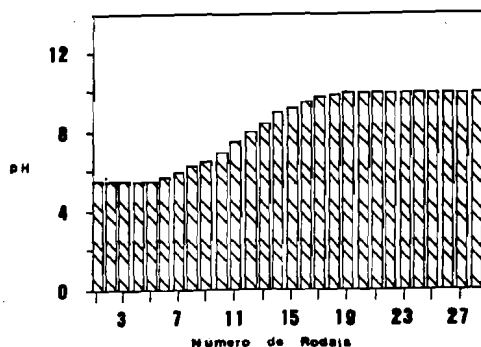


FIG. 3. Perfil de pH para un tiempo de difusión de 912 horas. Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N.

entorno de 25 milimoles/litro. Un incremento de la concentración por encima de dicho valor no se traduce en modificaciones importantes del pH. En la tabla I se recogen

los valores de la concentración total de carbono y la variación del pH a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión.

Tiempo de Difusión: 500 horas			Tiempo de Difusión: 1000 horas		
Número Rodaja	pH	Carbono Total (mM/l.)	Número Rodaja	pH	Carbono Total (mM/l.)
1	5.5	8.0	1	6.0	12.0
2	5.5	8.0	2	6.2	12.5
3	5.5	8.5	3	6.5	13.0
4	5.5	8.5	4	6.7	13.0
5	5.5	9.0	5	7.0	13.5
6	5.5	9.5	6	7.2	13.5
7	5.5	9.5	7	7.5	14.0
8	5.7	10.0	8	7.7	14.5
9	5.7	10.5	9	8.0	15.0
10	6.0	11.0	10	8.2	15.5
11	6.0	11.5	11	8.5	16.5
12	6.2	12.0	12	8.7	17.5
13	6.5	12.5	13	9.0	18.5
14	6.7	12.5	14	9.2	19.5
15	7.0	13.0	15	9.5	21.0
16	7.5	14.0	16	9.5	22.5
17	8.0	15.5	17	9.7	24.0
18	8.5	17.5	18	9.7	27.0
19	9.0	18.5	19	10.0	29.5
20	9.5	22.0	20	10.0	33.0
21	9.7	25.0	21	10.0	38.5
22	10.0	29.0	22	10.0	44.0
23	10.0	35.5	23	10.0	50.5
24	10.0	45.0	24	10.0	58.5
25	10.0	55.5	25	10.2	65.5
26	10.2	66.0	26	10.2	72.0
27	10.2	74.5	27	10.2	76.0
28	10.2	87.0	28	10.2	82.5

Tabla 1. Variación del pH y de la concentración global de carbono a lo largo de la columna de gel. Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N.

La evolución del pH no puede obviarse en un tratamiento riguroso de la cristalización en geles. Como se verá dicha evolución va a reflejarse en la proporción de las diferentes especies (iones libres y complejos) presentes en la solución intersticial, y en consecuencia en la evolución espacio-temporal de la sobresaturación.

#### 4. Asociaciones iónicas y sobresaturación

a lo largo de la columna de gel

La sobresaturación en estroncianita de una solución acuosa viene dada por:

$$\beta = \frac{a(\text{Sr}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{K_p} \quad (4)$$

donde  $a(\text{Sr}^{2+})$  y  $a(\text{CO}_3^{2-})$  son las actividades

de los iones libres en solución y  $K_{sp}$  el producto de solubilidad (10-9.03 a 25°C).

La ecuación (4) muestra que la estimación de la sobresaturación requiere conocer las actividades de los iones. Ello supone conocer la concentración de  $Sr^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  como especies iónicas libres y sus correspondientes coeficientes de actividad. Dado el carácter moderadamente concentrado de las soluciones intersticiales el cálculo de los coeficientes de actividad puede realizarse a partir de la teoría de Debye-Hückel (van Leeuwen y Blomen, 1979).

La aplicación de la fórmula de Debye-Hückel para calcular los coeficientes de actividad requiere conocer la fuerza iónica de la solución, y esto implica a su vez conocer la concentración de las diferentes especies presentes en la solución, tanto de los iones libres como de las asociaciones que resultan de la interacción a corta distancia entre iones vecinos. En este caso, las técnicas analíticas empleadas proporcionan los valores totales de estroncio, carbono, cloro y sodio presentes en la solución intersticial, valores que han de distribuirse entre las diferentes especies posibles en el sistema. El pH constituye además un dato complementario.

Si se consideran exclusivamente aquellas especies que son cuantitativamente relevantes, el número total asciende a 12:

Especies cargadas:

$HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NaCO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$ ,  $SrOH^+$

Especies sin carga:

$H_2CO_3^*$ ,  $NaHCO_3^*$ ,  $NaOH^*$

El cálculo de la fuerza iónica requiere conocer la concentración de todas las especies citadas, lo que supone la resolución

de un sistema formado por las ecuaciones de balance de masas y los equilibrios de las diferentes especies y asociaciones iónicas (Lundager Madsen, 1985). Dicho sistema puede resolverse fácilmente mediante aproximaciones sucesivas con la ayuda de un microordenador. Las constantes de equilibrio de las diferentes especies se obtuvieron a partir de las Tablas de Constantes de Estabilidad Crítica (Martell y Smith, 1974).

En la figura 4 se ha representado la distribución de sobresaturaciones a lo largo de la columna de gel, para diferentes concentraciones de las soluciones madre. En todos los casos el tiempo de difusión considerado se extiende hasta el momento de la nucleación.

Del examen de dichas figuras se desprende que el máximo de la sobresaturación se halla desplazado hacia el recipiente fuente del  $CO_3^{2-}$ . Similares distribuciones pueden observarse para otras combinaciones de concentraciones de las soluciones madre, que no ilustramos aquí por razones de espacio.

Un segundo aspecto que cabe destacar lo constituye el elevado valor que ha alcanzado la sobresaturación en algunas regiones del sistema en el momento en que se produce la nucleación. Dicha magnitud se eleva hasta unos límites superiores a 3500, lo que supone sin duda un enorme grado de metaestabilidad para la solución intersticial. Tal resultado refleja el carácter probabilístico de la nucleación que se traduce en amplios campos de metaestabilidad para las sustancias débilmente solubles, y que en este caso se ve acrecentado por el control difusivo del transporte.

En cuanto a la posición de los máximos de sobresaturación en la columna de gel, es fácilmente explicable si se considera la distribución de especies carbonatadas presentes, que a su vez es enormemente dependiente del pH. En efecto, mientras que a pH = 10 se verifica que  $[CO_3^{2-}] > [HCO_3^-] > [H_2CO_3^*]$ ,



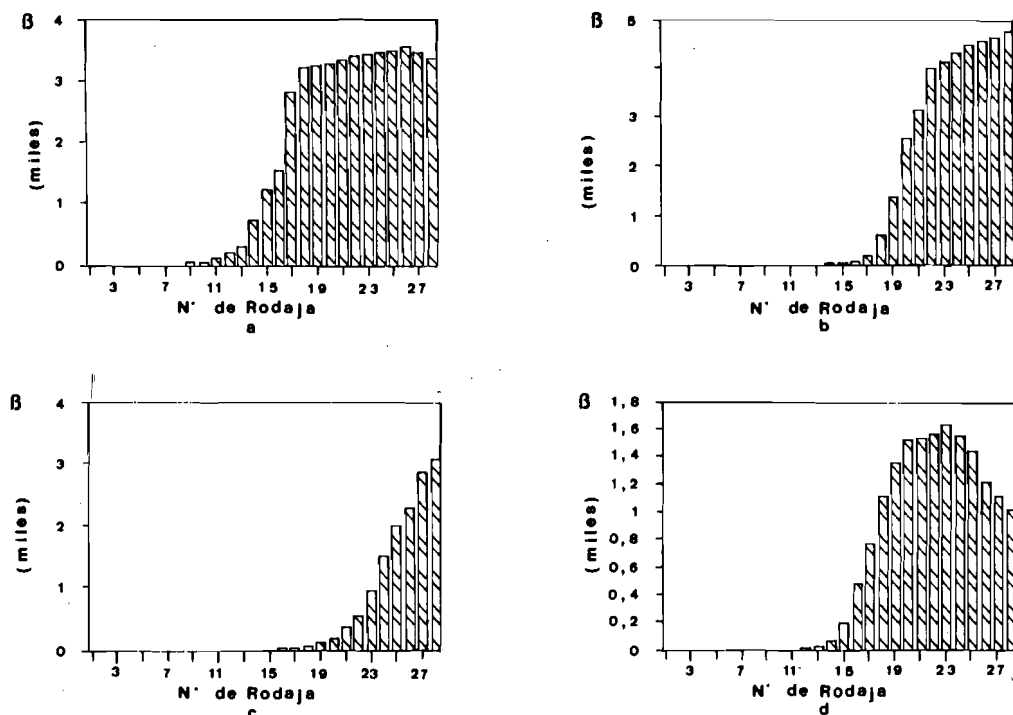


FIG. 4. Sobresaturación en el momento de la nucleación. a) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (912 h.) b) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.3 N. (1200 h.) c) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.1 N. (1344 h.) d) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.1 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (1344 h.).

para valores más bajos del pH son las especies  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  las que predominan.

En la figura 5 se ha representado la distribución de las concentraciones de las tres especies citadas a lo largo de la columna de gel. Dichos valores corresponden al momento de la nucleación (912 horas) cuando se parte de soluciones 0.5 M y 0.5 N de  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente. La figura 3 a la que se hizo referencia anteriormente representa el perfil de pH correspondiente.

Como puede observarse la concentración de dichas especies no sigue una pauta de aumento de carácter monotónico con la concentración global de carbono. Así, mientras que a bajas concentraciones el

bajo pH (5.5) condiciona que la especie predominante en la solución sea el  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$

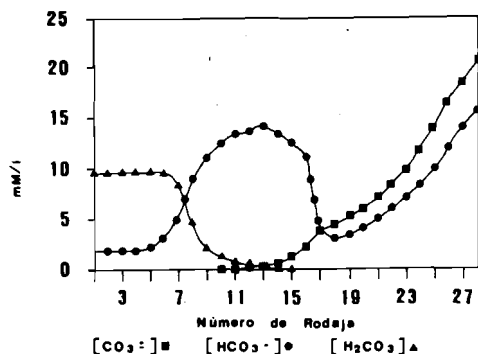


FIG. 5. Distribución de la concentración de  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  y  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  en el momento de la nucleación (912h.). Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N.

(rodajas 1-7), a medida que aumenta la concentración global (y el pH) la especie más abundante pasa a ser el  $\text{HCO}_3^-$  (rodajas 7-16) y finalmente el  $\text{CO}_3^{2-}$  (rodajas 16-28). Distribuciones similares se producen para las restantes concentraciones de partida.

En cuanto a las asociaciones  $\text{NaHCO}_3^\circ$  y  $\text{NaCO}_3$ , dada la alta concentración de sodio en el sistema son incluso más abundantes que las anteriores, predominando la primera a bajos valores del pH y la segunda en la región de  $\text{pH} > 8$ .

De lo dicho hasta aquí se desprende que la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  alcanza valores significativos únicamente en la mitad de la columna de difusión más próxima al depósito

fuelle de este reactivo. Ello explica que los máximos valores de la sobresaturación se produzcan precisamente en esta región del sistema.

### 5. Mecanismo de crecimiento y criterios de cristalización

Se han realizado experiencias de crecimiento para diferentes concentraciones de las soluciones madre y diferentes longitudes de columna de gel. En el seguimiento del proceso se ha prestado especial atención a la posición, momento y densidad de la 1ª nucleación, con el objeto de que dichos datos puedan servir de base para el establecimiento de unos "criterios de cristalización". Los resultados se han recogido en la tabla II.

Longitud de la columna de gel (mm)	Concentración soluciones madre		Tiempo de difusión (Horas)	Posición Nº rodaja	Nº de núcleos
	$\text{SrCl}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$			
280	0.5 M	0.5 N	912	18-20	14
280	0.5 M	0.3 N	1200	20-23	12
280	0.5 M	0.1 N	1344	23-25	9
280	0.3 M	0.5 N	1080	10-18	10
280	0.3 M	0.3 N	1200	18-20	3
280	0.3 M	0.1 N	1440	22-24	3
280	0.1 M	0.5 N	1344	14-17	6
280	0.1 M	0.3 N	1588	17-19	3
280	0.1 M	0.1 N	1632	19	2
120	0.5 M	0.5 N	192	8-9	25
120	0.5 M	0.3 N	240	9-10	20
120	0.5 M	0.1 N	264	10-11	15
120	0.3 M	0.5 N	216	7-8	40
120	0.3 M	0.3 N	240	8-9	20
120	0.3 M	0.1 N	264	10	12
120	0.1 M	0.5 N	264	7-9	36
120	0.1 M	0.3 N	264	7-8	10
90	0.5 M	0.5 N	120	7	45
90	0.5 M	0.3 N	144	7-8	40
90	0.5 M	0.3 N	168	8	40
90	0.3 M	0.5 N	120	6-7	36
90	0.3 M	0.3 N	132	7	25
90	0.3 M	0.1 N	192	8	16
90	0.1 M	0.5 N	168	5-6	36
90	0.1 M	0.3 N	180	6-7	20
90	0.1 M	0.1 N	240	7-8	8

Tabla 2. Momento posición y densidad de núcleos del primer precipitado para diferentes concentraciones de partida y longitudes de la columna de difusión.

Los cristales de Estroncianita obtenidos presentan en todos los casos hábitos dendríticos, que muestran inicialmente superficies curvas y rugosas (Fig. 6). Tales morfologías implican un mecanismo de crecimiento "continuo o difuso", característico de una interfase con elevada rugosidad cinética (Sunagawa, 1982). Dicha rugosidad es fácilmente explicable si se piensa en los altos valores que alcanza la sobresaturación en el momento de la nucleación (ver Fig. 4). El descenso posterior de la sobresaturación, consecuencia del propio proceso de crecimiento, conduce a una progresiva facetación y desarrollo de los individuos que constituyen los agregados dendríticos. Dichos individuos presentan formas de prisma rómbico o más frecuentemente están formados por maclas pseudohexagonales tipo aragonito (Fig. 7).

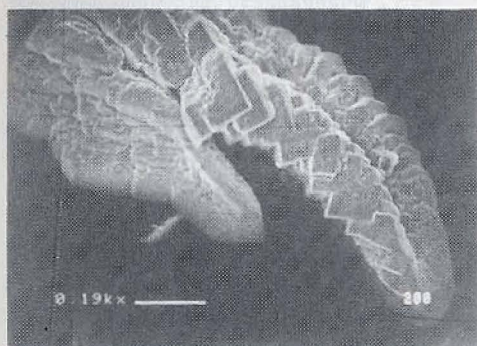


FIG. 6. Dendritas de estroncianita observadas mediante M.E.B.

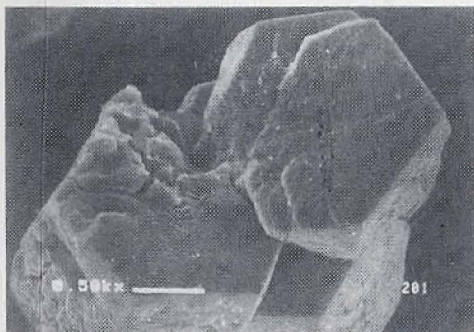


FIG. 7. Prismas pseudohexagonales de estroncianita.

Aunque las morfologías de crecimiento no varían de una experiencias a otras, existen diferencias acusadas en la densidad de nucleación tal como puede observarse en la tabla II. Dichas diferencias son fruto de la velocidad de sobresaturación ( $\delta B/\delta t$ ), parámetro que depende de las concentraciones de las soluciones madre y de la longitud de la columna de difusión.

Si bien en el presente trabajo no se ha hecho un estudio sistemático de la evolución espacio-temporal de la velocidad de sobresaturación, se ha calculado este parámetro para algunos casos concretos. Así para el caso de soluciones madre 0.5 M de  $\text{SrCl}_2$  y 0.5 N de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la velocidad de sobresaturación disminuye con la longitud de la columna de difusión: 45.0 hora<sup>-1</sup> para las columnas de 90 mm., 37.2 hora<sup>-1</sup> para las de 120 mm. y 19.8 hora<sup>-1</sup> para las de 280 mm. Ello explicaría la disminución paralela de la densidad de nucleación que puede observarse en la tabla II.

No obstante, de todos los resultados recogidos en la tabla II, la localización del primer precipitado en la columna de difusión es sin duda el más interesante de analizar. Su justificación implica el establecimiento de unos criterios de cristalización que sean al menos aplicables en el caso presente.

De la observación de la Fig. 4 se desprende que la sobresaturación no tiene otra influencia que la de ser el requisito indispensable para que la nucleación se produzca: la posición del primer precipitado no coincide en ningún caso con la región de máxima sobresaturación, o se circunscribe exclusivamente a una parte de ella. Ello induce a pensar en la necesidad de una hipótesis complementaria que justifique la localización del primer precipitado en base a requisitos cinéticos.

Como se dijo en el apartado 1, la existencia de un "rango de igualdad" (Henisch y García-Ruiz, 1986a) de las concentraciones de los

reactivos puede ser un factor determinante de la velocidad de nucleación en términos probabilísticos. Sobre todo si, como es el caso, se trabaja con sustancias de muy bajo producto de solubilidad, en las que el control cinético del proceso de nucleación puede residir en el factor preexponencial de la expresión (1).

En la Fig. 8 se han representado los valores de la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el momento de la nucleación, para diferentes

concentraciones iniciales de las soluciones madre. En la parte superior de cada una de las gráficas se ha representado asimismo la posición correspondiente del primer precipitado. Tales gráficos muestran que la posición de la región de nucleación se circunscribe a un rango de relación de concentraciones ( $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ ) próximo a la unidad. Dicha condición se cumple para todas las combinaciones de concentración experimentadas, así como para las diferentes longitudes de la columna de difusión.

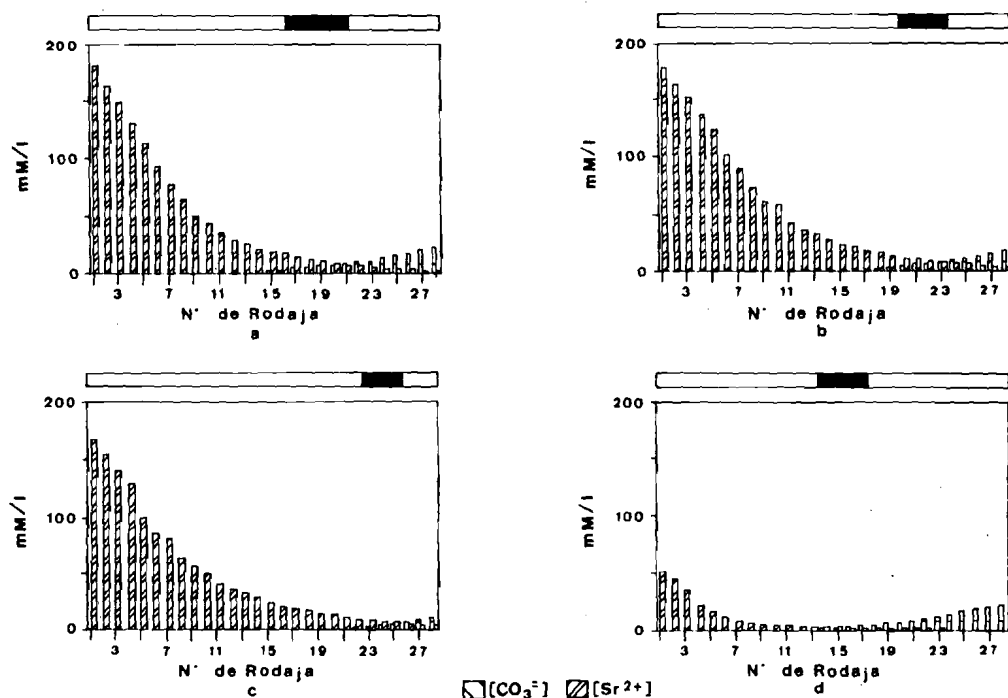


FIG. 8. Concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el momento de la nucleación. La barra horizontal situada en la parte superior del gráfico muestra la posición del primer precipitado. a) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (912 h.) b) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.3 N. (1200 h.) c) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.1 N. (1344 h.) d) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.1 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (1344 h.)

La condición de "igualdad de rango" es pues una hipótesis complementaria necesaria, al menos en este caso, para justificar los resultados experimentales.

## 6. Conclusiones

Los resultados experimentales presentados demuestran la necesidad de abordar riguro-

samente los fenómenos de transporte y la cinética de nucleación en geles. No puede obviarse la variación de la difusividad con la concentración ni la evolución del pH. Ambos factores son determinantes a la hora de considerar la distribución espacio-temporal de iones libres, asociaciones iónicas y sobresaturación en el sistema.

Los datos experimentales indican además que el problema de la nucleación en el crecimiento de cristales en geles no puede ser examinado bajo la óptica exclusiva de la sobresaturación. La necesidad de hipótesis complementarias tales como la "igualdad de rango" parece incontestable a la vista de los resultados presentados.

## 7. Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado con cargo al proyecto 472/84 de la CAICYT. Agradecemos a los miembros del Laboratorio de Mineralogía y Edafología de la Universidad de Castilla - La Mancha la ayuda y facilidades prestadas para realizar los análisis del carbono mediante un analizador elemental CNS. La Microscopía Electrónica de Barrido se realizó gracias a la colaboración de Paloma Cubas del Dpto. de Botánica de la Facultad de Farmacia de la U.C.M.

## 8. Bibliografía

- HENISCH, H.K. (1970): Crystal growth in gels. The Pennsylvania State University Press. University Park. 111p.
- HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986 a): Crystal Growth in gels and Liesegang's ring formation. II Crystallization criteria and successive precipitation. *Crystal Growth*, 75, 203-211.
- HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986 b): Crystal Growth in gels and Liesegang's ring formation. I Diffusion relationships. *Crystal Growth*, 75, 195-202.
- LUNDAGER MADSEN, H.E. (1985): Aspects physicochimiques de la lithiase urinaire. *Nephrologie*, 5, 151-154.
- MARTELL, A.M.; SMITH, R.M. (1974): Critical stability constants. Plenum Press. New York. 520 p.
- PRIETO, M.; VIEDMA, C.; LOPEZ-ACEVEDO, V.; MARTIN-VIVALDI, J.L. y LOPEZ-ANDRES, S. (1987): Evaluación de la sobresaturación en el crecimiento de cristales en geles. Aplicación al  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Bol. Soc. Española Mineral.*, 10, 2, 261-269.
- PRIETO, M.; VIEDMA, C.; LOPEZ-ACEVEDO, V.; MARTIN-VIVALDI, J.L. and LOPEZ-ANDRES, S. (1988 a): Mass-transfer and supersaturation in crystal growth in gels. *Crystal Growth*, 92, 61-68.
- VAN LEEUWEN, C.; BLOMEN, L.J.M.J. (1979): On the presentation of growth curves for growth from solution. *Crystal Growth*, 46, 96-104.
- SRZIC, D.; POKRIC, B. and PUCAR, Z. (1976): Precipitation in gels under conditions of double diffusion: critical concentrations and solubility products of salts. *Z. Phys. Chemi.* 103, 157-164.
- SUNAGAWA, I. (1982): Morphology of crystals in relation to growth conditions. *Estudios Geológicos*, 38, 127-134.
- WALTON, A. G. (1969): Nucleation (A.C. Zettlemoyer ed.). Dekker. New York. 225 p.